Лабораторная работа №2

Расчёт теплоемкости газа Леннард-Джонса методом молекулярной динамики в NVT ансамбле

Выполнил: Гарифуллин Камиль Зуфарович, Б04-902

Москва, МФТИ

07.11.2022

**Цель работы**: рассчитать теплоемкость газа Леннард-Джонса методом молекулярной динамики в NVT ансамбле с помощью флуктуаций и как производную полной энергии системы. Сравнить результаты двух подходов между с собой, а также с экспериментальными данными

**Теоретические обоснования:**

Из термодинамики известно, что теплоемкость системы может быть рассчитана посредством расчета флуктуаций полной энергии системы в NVT ансамбле следующим образом:

Так же теплоемкость может быть рассчитана по определению

**Ход работы:**

1.Получим зависимость полной энергии газа Леннард-Джонса от температуры.

Для этого был написан LAMMPS скрипт. Для моделирования был выбран аргон, так как параметры LJ для него известны. За начальное положение атомов аргона была выбрана fcc решетка с длиной ребра 54А. Такая длина волны была выбрана для достижения давления примерно в одну атмосферу и плотности 1-2 кг/м^3.

Далее, чтобы получить зависимость E(T), сделаем сетку температур начиная с 300K, заканчивая 400К, с шагом 10 К. Для каждой температуры произведем МД, рассчитаем энергию. Полученные данные занесем в таблицу:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| T, K | E, Kcal/mole | E, J/mole |
| 300 | 443,2403196 | 3710,807955 |
| 310 | 460,6888306 | 3856,88689 |
| 320 | 475,0746957 | 3977,325353 |
| 330 | 490,5102003 | 4106,551397 |
| 340 | 504,7551171 | 4225,80984 |
| 350 | 520,3137224 | 4356,066484 |
| 360 | 535,3320667 | 4481,800063 |
| 370 | 549,8365564 | 4603,23165 |
| 380 | 565,7157643 | 4736,172379 |
| 390 | 579,958673 | 4855,41401 |
| 400 | 594,3840751 | 4976,183477 |

2.Получим зависимость теплоемкости как производной полной энергии по температуре от температуры.

Для этого построим график E(T).

Линеаризуем зависимость по МНК, и тем самым найдем теплоемкость при постоянном давлении:

3.Получим зависимость теплоемкости, рассчитанной через флуктуации полной энергии от температуры.

Расчеты будем проводить в Excel для Т=300(для примера).

Приведем начало расчетной таблицы.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Step | T, K | TotEng, Kcal/mole | P, atm | E(full system energy in J) | E^2, J^2 |
| 0 | 282 | 420,41223 | 0,975127 | 2,92229E-18 | 8,53979E-36 |
| 500 | 305 | 453,18492 | 1,051192 | 3,1501E-18 | 9,92311E-36 |
| 1000 | 305 | 454,34353 | 1,052915 | 3,15815E-18 | 9,97391E-36 |
| 1500 | 286 | 426,02419 | 0,987238 | 2,9613E-18 | 8,76931E-36 |

Рассчитаем теплоемкость для различных плотностей. Результаты представим в таблице.

Где, L- длина ребра fcc решетки

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| L, A | T, K |  | V, | Dens, |
| 54 | 298 | 11,31823594 | 1,968E-23 | 1,693508781 |
| 154 | 298 | 11,71796884 | 4,565E-22 | 0,073014072 |
| 54 | 398 | 9,930222181 | 1,968E-23 | 1,693508781 |
| 254 | 298 | 9,761703814 | 2,048E-21 | 0,016272998 |

4. Сравним результаты и рассчитаем погрешности.

Рассчитаем теплоемкость для различных температур двумя способами(С(der)-по определению, с помощью производной; С(fluct) – при помощи флуктуаций). Результаты оформим в таблицу:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| T, K | E, Kcal/mole | E, J/mole | C(der), J/(K\*mole) | C(fluct), J/(K\*mole) |
| 300 | 443,2403196 | 3710,807955 | 12,36936 | 11,31823594 |
| 310 | 460,6888306 | 3856,88689 | 12,441571 | 10,00175097 |
| 320 | 475,0746957 | 3977,325353 | 12,429142 | 11,0987977 |
| 330 | 490,5102003 | 4106,551397 | 12,444095 | 11,2441382 |
| 340 | 504,7551171 | 4225,80984 | 12,428852 | 11,00138548 |
| 350 | 520,3137224 | 4356,066484 | 12,445904 | 9,345859336 |
| 360 | 535,3320667 | 4481,800063 | 12,449445 | 9,674068067 |
| 370 | 549,8365564 | 4603,23165 | 12,441167 | 10,78513733 |
| 380 | 565,7157643 | 4736,172379 | 12,463612 | 9,663780931 |
| 390 | 579,958673 | 4855,41401 | 12,44978 | 10,68364195 |
| 400 | 594,3840751 | 4976,183477 | 12,440459 | 11,34389121 |

Построим график С(Т):

При изменении начального сида скорости теплоемкости изменяются на величину равную 0.2 J/(mole\*K). При изменении шага по времени теплоемкость, рассчитанная по определению, практически не изменялась, а теплоемкость, рассчитанная по флуктуациям, изменялась на 1 J/(mole\*K).

Поэтому за погрешность теплоемкости, рассчитанной по определению,(синяя зависимость) была принята 0.1 J/(mole\*K), а за погрешность теплоемкости, рассчитанной по флуктуациям,(красная зависимость) была принята 0.5 J/(mole\*K).

**Вывод**

Таким образом, теплоемкость аргона была рассчитана двумя способами. Оба этих способа в пределах погрешности на интервале 300-400К не сходятся, как видно из графика.

Теплоемкость, через производную:

Теплоемкость, через флуктуации:

Экспериментальные данные:

Что также не лежит в переделах погрешности ни с одним из способов, однако близко к теплоемкости, рассчитанной по определению.